#### Les cours de Paul Arnaud

# Chimie générale

## 7<sup>e</sup> édition du cours de chimie physique

### Françoise Rouquérol

Professeur émérite de l'université d'Aix-Marseille

#### Gilberte Chambaud

Professeur à l'université de Marne-la-Vallée

#### **Roland Lissillour**

Professeur honoraire de l'université Rennes 1

#### Abdou Boucekkine

Professeur à l'université Rennes 1

Avec la collaboration de

#### **Renaud Bouchet**

Professeur à l'INPG de Grenoble

#### Florence Boulc'h

Maître de conférence à l'université d'Aix-Marseille

#### Virginie Hornebecg

Maître de conférence à l'université d'Aix-Marseille

DUNOD

## *Illustration de couverture :* © djemphoto-Fotolia.com.

#### Illustration d'ouverture de chapitres :

Structure de la stilbite, solide poreux découvert dès le xvIII<sup>e</sup> siècle. Les performances de certains solides poreux sont exploitées pour l'absorption ou la séparation des gaz, ou encore la catalyse : domaine de l'énergie et du développement durable.

© Gérard Férey, 2006.

**DANGER** 

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que

représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autori-

sation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du

droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, Paris, 2013 ISBN 978-2-10-058802-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

# **Avant-propos de Paul Arnaud**

## Le livre, mode d'emploi

Il y a plusieurs façons d'utiliser l'outil qu'est un livre d'enseignement.

Peut-être allez-vous le lire méthodiquement, pour apprendre une partie, ou la totalité, de ce qu'il contient. Mais peut-être aussi y chercherez-vous seulement une aide occasionnelle sur des points particuliers, par exemple en complément d'un enseignement oral. Enfin, il vous arrivera certainement d'y rechercher un renseignement ponctuel sur un point précis.

### **CONSEILS À CEUX QUI VOUDRONT APPRENDRE**

Qu'il s'agisse de l'ensemble du livre ou de quelques chapitres, la principale erreur à éviter est de commencer la lecture par la première ligne qui se présente et de la poursuivre méthodiquement jusqu'à la dernière, en ne prêtant attention qu'à ce que l'on est en train de lire (comme on regarderait défiler un paysage par la fenêtre d'un train).

Ce livre ouvre un grand nombre de sujets. Il présente beaucoup de faits, de notions, de lois... Vous ne pourrez acquérir cet ensemble de connaissances, les faire vôtres et les fixer dans votre mémoire, que si vous faites l'effort indispensable de les organiser, de les structurer, de les relier les unes aux autres. Il ne faut pas vous contenter d'accumuler des connaissances fragmentaires, dans des tiroirs indépendants.

Le texte que vous trouverez un peu plus loin (Introduction à la chimie) indique l'objectif final qui est visé, la progression qui sera utilisée pour y parvenir, et les étapes qui la jalonneront. Vous pourrez donc savoir dès le départ où vous aboutirez et par quel chemin il vous est proposé d'y aller. Les textes qui introduisent les chapitres vous aideront aussi à vous orienter.

J'espère que vous sentirez effectivement, au long des chapitres, la présence d'un fil conducteur et l'existence de tout un tissu de relations entre les sujets traités. Mais il dépend beaucoup de vous, et de votre façon de travailler avec ce livre, que vous arriviez à construire pour votre propre compte des connaissances solides, parce que bien organisées, et à leur donner du sens. Personne ne peut le faire à votre place.

IV Chimie générale

#### Comment faire?

Quand on projette de visiter un pays inconnu, on se procure un guide et on commence par repérer les régions et leurs caractères particuliers, l'emplacement des villes importantes, les grandes lignes de communication, à l'intérieur du pays et avec les pays voisins. Ensuite seulement, on entreprend une lecture plus méthodique, pour se documenter en détail.

Commencez par faire de même. Après avoir lu la présentation générale du contenu, examinez attentivement la table des matières, puis prenez le temps de feuilleter le livre. Repérez les parties qui le composent, leur importance relative; lisez quelques passages. À ce stade, ne cherchez pas nécessairement à comprendre mais seulement à vous orienter, à vous familiariser avec le décor, à établir déjà un début de relation personnelle avec l'outil que vous avez en mains, et son contenu. Attachez-vous à voir l'organisation et les structures, plutôt que des faits particuliers.

Le même type d'approche globale sera à renouveler ensuite, pour chaque chapitre abordé. Jetez d'abord un coup d'œil général. Efforcez-vous de le situer par rapport à l'ensemble; le texte introductif vous y aidera, ne manquez pas de le lire. Repérez aussi les principaux sous-titres, les mots nouveaux écrits en caractères gras<sup>1</sup>.

Enfin, vérifiez, en vous reportant aux indications fournies au début de chaque chapitre, que vous possédez bien les connaissances préalables nécessaires. Sinon, vous risquez d'avoir l'impression, démoralisante, de ne pas comprendre. Si besoin en est, faites les retours en arrière qui s'imposeraient.

Voilà pour la préparation au travail. Comment, ensuite, travailler dans un livre ?

Efforcez-vous de rester en permanence en éveil et actif(ve), et de ne pas recevoir passivement les informations. La démarche essentielle est double : chercher les relations qui peuvent exister entre les informations qu'on apprend et celles qu'on connaît déjà (comme on ajoute des mailles à ce qui a déjà été tricoté).

Utilisez effectivement les renvois qui sont insérés dans le texte. Ce n'est pas une perte de temps de s'y reporter, même si on pense savoir ce dont il s'agit.

Prenez des notes, car ce n'est pas seulement au cours qu'on doit en prendre. Faites vous-même, des résumés. Le meilleur aide-mémoire est celui que vous fabriquez vous-même, pour vous-même.

Annotez votre livre : soulignez, encadrez, portez en marge des remarques ou des renvois. Un livre est un outil de travail personnel; n'ayez pas peur de le marquer de votre empreinte personnelle.

Très utile aussi est la fabrication de fiches, pour regrouper sur un même sujet des informations disséminées, avec des renvois entre les fiches concernant des sujets corrélés. Cette pratique est particulièrement recommandable si vous avez plusieurs sources d'information (cours oral, autres livres).

Si vous ne comprenez pas, ne dites pas trop vite « je verrai plus tard ». Lisez d'abord un ou deux paragraphes de plus; ils contiennent peut-être l'explication qui vous manquait. Si ce n'est pas le cas, recommencez attentivement et patiemment votre lecture, plusieurs

<sup>1.</sup> Les mots écrits en caractère gras seront repris dans l'index et renverront au chapitre où ils ont été définis.

fois si nécessaire, à partir du dernier paragraphe que vous pensez avoir bien compris. La compréhension dépend parfois d'un seul mot, auquel on n'a pas d'abord prêté attention. S'il y a des renvois à d'autres parties du texte, ne manquez pas de vous y reporter. Enfin, si la difficulté persiste, faites une marque dans la marge pour y revenir plus tard, après avoir éventuellement cherché ou demandé des explications complémentaires. Ne faites jamais une impasse définitive.

#### **Questions dans le texte**

Elles visent à vous rendre, ou vous garder, actif(ve), et font partie intégrante du texte. Y répondre, ou au moins essayer d'y répondre, n'est donc pas facultatif. Ne les sautez pas; il arrivera qu'elles contiennent, ou vous fassent découvrir, une information nécessaire pour la suite.

#### Mots clés

Leur liste, à la fin de chaque chapitre, est celle des principales notions ou définitions qui ont été présentées. Il vous sera utile de vous demander, à propos de chacun d'eux, si vous voyez très clairement ce dont il s'agit et si vous seriez capable de formuler (par écrit) une phrase simple, claire, précise (et exacte!) sur le sujet. Ces mots clés devront être présents dans le résumé que vous ferez pour votre usage personnel.

#### Savoirs et savoir-faire

Les objectifs que vous devrez réellement atteindre dépendent de la situation dans laquelle vous vous trouvez (par exemple : passer tel examen, ou tel concours). Vous devrez vous informer à ce propos auprès de vos enseignants, ou en prenant connaissance des épreuves de sessions antérieures. Les objectifs indiqués ici définissent de façon assez générale les capacités minimales que l'on devrait atteindre à ce niveau d'étude de la chimie. Ils vous permettront de savoir à quoi, et sous quelle forme, peuvent servir les connaissances acquises.

#### Exercices en fin de chapitre

Ils vous donneront la possibilité de vérifier, d'appliquer ou d'approfondir vos connaissances à propos des principales notions du chapitre, et plus particulièrement celles qui sont nécessaires pour la suite de la progression. Ne négligez pas cette occasion de vous auto-évaluer et de mieux assurer ce que vous aurez appris.

Qu'il s'agisse des questions ou des exercices, ne vous reportez pas trop vite aux réponses fournies. Cherchez, réfléchissez, et ne donnez pas votre langue au chat trop rapidement. Cette activité de réflexion est une des formes de travail les plus efficaces. Même si vous ne trouvez pas, il est important d'avoir (réellement) cherché.

Enfin, prenez l'habitude d'évaluer la vraisemblance des résultats numériques auxquels vous parvenez; leur ordre de grandeur est-il raisonnable ?

VI Chimie générale

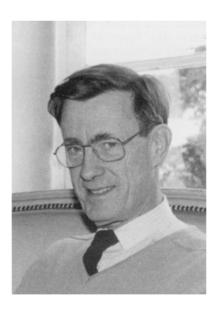
### **CONSEILS À CEUX QUI CHERCHERONT UN RENSEIGNEMENT**

Le premier problème est de trouver le renseignement cherché. La table des matières peut vous y aider, s'il s'agit d'un sujet suffisamment vaste pour y être mentionné explicitement. L'index alphabétique permet une recherche beaucoup plus fine; en principe, tous les points abordés, même brièvement, y figurent.

Le second problème est de comprendre l'information donnée par un paragraphe détaché de son contexte. En cas de difficulté (par exemple, présence de mots dont vous ne connaissez pas le sens), faites une lecture rapide à partir de ce début du chapitre et, éventuellement, remontez encore davantage en utilisant la liste des connaissances préalables requises, figurant au début de tous les chapitres. Vous pourrez également chercher à nouveau dans l'index alphabétique ces mots qui vous poseraient un problème.

J'espère que ce livre, et ces quelques conseils, vous permettront de travailler utilement, de rentabiliser vos efforts et d'acquérir des bases solides en chimie. Vos enseignants sont évidemment les mieux placés pour vous apporter l'aide personnelle qui pourrait vous être nécessaire. Les discussions avec des camarades peuvent aussi être très utiles et enrichissantes.

À Thierry, Raphaël et Yannick À mes petits-enfants



Paul Arnaud

# **Avant-propos** de la **7**<sup>e</sup> édition

Cette septième édition du livre *Chimie physique* de la série des cours de Paul Arnaud se situe dans le prolongement de la sixième édition laquelle avait déjà donné lieu à une profonde refonte. L'ouvrage s'adresse toujours aux étudiants des premières années d'études supérieures (L1/L2, PAES, classes préparatoires...).

Pour poursuivre l'approche pédagogique qui anime tous les ouvrages de Paul Arnaud il nous a semblé utile d'introduire un nouveau mode d'entraînement sous forme de QCM. En effet, plus que les modifications des programmes du secondaire c'est la façon de travailler des étudiants qui entrent dans l'enseignement supérieur qui s'est profondément modifiée au cours de la dernière décennie, Internet oblige. Les habitudes sont prises d'absorber rapidement l'information, de s'arrêter sur quelques mots-clés, de compléter un sujet par une recherche sur la Toile. Le souci, et donc le travail de l'enseignant, est moins de faire apprendre que de faire comprendre. L'étudiant doit donc disposer des outils qui lui permettent de tester rapidement sa compréhension de la matière enseignée. En complément d'exercices qui nécessitent généralement un temps de réflexion plus long et des applications numériques, les QCM, placés en fin de chapitre, nous ont semblé être le bon outil et un bon entraînement en vue de certains concours.

Chaque chapitre est ainsi illustré à la fois par des exercices et par des QCM. Nous avons également maintenu les questions distribuées dans le texte, qui permettent une vérification immédiate de la compréhension.

Nous souhaitons que cette nouvelle édition réponde aux attentes des étudiants comme des enseignants et restons à l'écoute de toutes remarques ou suggestions permettant d'améliorer l'ouvrage.

Françoise Rouquérol Gilberte Chambaud Roland Lissillour Abdou Boucekkine Renaud Bouchet Florence Boulc'h Virginie Hornebecq

francoise.rouquerol@univ-amu.fr gilberte.chambaud@univ-mlv.fr roland.lissillour@wanadoo.fr abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr renaud.bouchet@lepmi.grenoble-inp.fr florence.boulch@univ-amu.fr virginie.hornebecq@univ-amu.fr

## **Table des matières**

© Dunod - Toute reproduction non autorisée est un délit.

AVANT-PROPOS DE PAUL ARNAUD : LE LIVRE MODE D'EMPLOI	III
AVANT-PROPOS DE LA 7º ÉDITION	VII
INTRODUCTION À LA CHIMIE	1
PARTIE 1 • DESCRIPTION MICROSCOPIQUE DE LA STRUCTURE DE LA MATIÈRE	9
CHAPITRE 1 • ATOME ET ÉLÉMENT : PREMIERS MODÈLES DE L'ATOME	9
1.1 Naissance de la théorie atomique moderne	10
1.2 Découverte des particules fondamentales	14
1.3 Masses atomiques	22
QCM	26
EXERCICES	27
RÉPONSES AUX QCM	29
CHAPITRE 2 • STRUCTURE DU NOYAU ATOMIQUE	30
2.1 Radioactivité naturelle	31
2.2 Radioactivité artificielle	35
2.3 Origine de la radioactivité	37
2.4 Énergie nucléaire	39
QCM	44
EXERCICES	45
RÉPONSES AUX QCM	46
CHAPITRE 3 • ORGANISATION DES ÉLECTRONS DANS L'ATOME : DU MODÈLE DE BOHR	
À LA DESCRIPTION ONDULATOIRE	47
3.1 Échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement. Spectroscopie	48
2.2 Atomo d'hydrogàna Egits avnárimentaux	52

X Chimie générale

3.3	Quantification et dualité onde-particule	52
3.4	Modèle de l'atome de Bohr	53
3.5	Modèle quantique	56
3.6	Équation de Schrödinger	58
3.7	Les quatre nombres quantiques	66
3.8	La fonction polyélectronique	67
3.9	Niveaux d'énergie	68
	Configuration électronique	71
3.11	Niveaux d'énergie réels dans l'atome	76
QCM	l	78
	RCICES	79
RÉPC	DNSES AUX QCM	82
CHA	PITRE 4 • CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS	83
4.1	Origines de la classification périodique des éléments	84
4.2	Classification périodique moderne	86
4.3	Classification périodique et configuration électronique	90
4.4	Classification périodique et formation des ions	93
4.5	Classification périodique et rayons atomiques	103
QCM	I	108
EXER	RCICES	109
RÉPC	DNSES AUX QCM	112
CHA	PITRE 5 • LA LIAISON CHIMIQUE : DU MODÈLE DE LEWIS AU MODÈLE QUANTIQUE	113
5.1	Liaison entre deux atomes	114
5.2	Modèle de Lewis de la covalence	116
5.3	Orbitales atomiques hybrides	126
5.4	Modèle quantique des orbitales moléculaires	132
QCM	I	150
EXER	RCICES	151
RÉPC	DNSES AUX QCM	155
CHA	PITRE 6 • GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES	156
6.1	Géométrie moléculaire	157
6.2	Modèle VSEPR	159
6.3	Stéréoisomérie	165
6.4	Visualiser les molécules	166
QCM	I	168
EXER	RCICES	169
RÉPC	DNSES AUX QCM	171

Table des matières XI

CHA	PITRE 7 • MOMENT DIPOLAIRE – MAGNÉTISME – FORCES INTERMOLÉCULAIRES	172
7.1	Moment électrique moléculaire	173
7.2	Magnétisme moléculaire	178
7.3	Interactions de faible énergie	179
QCN	1	189
EXE	RCICES	190
RÉPO	DNSES AUX QCM	192
PAR	TIE 2 • DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES ÉTATS DE LA MATIÈRE	193
СНА	PITRE 8 • ÉTATS DE LA MATIÈRE	193
8.1	Introduction aux différents états de la matière	194
8.2	Notion de quantité de matière	197
8.3	État gazeux	199
8.4	État liquide	210
8.5	États solides	214
QCN	1	218
	RCICES	220
RÉPO	DNSES AUX QCM	222
CHA	PITRE 9 • STRUCTURE DES CRISTAUX	223
9.1	Structure du cristal parfait	224
9.2	Cristaux réels	248
9.3	Détermination expérimentale des structures cristallines	249
9.4	Relations entre la structure des cristaux et leurs propriétés physiques : exemple du diamant et du graphite	252
061		
QCN	i RCICES	254 256
	DNSES AUX QCM	257
NLF	DIVIDES AUX QCIVI	231
CHA	PITRE 10 • MATIÈRE ET ÉNERGIE : INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE	258
10.1	Notions de système et d'environnement	259
10.2	Échange de matière et d'énergie entre un système et son environnement	259
10.3	États d'équilibre d'un système	260
	Transformations d'un système	263
	État stationnaire	266
10.6	Notion thermodynamique de phase	266
QCN	1	267
	RCICES	268
RÉPO	DNSES AUX QCM	269

© Dunod - Toute reproduction non autorisée est un délit.

XII Chimie générale

CHA	PITRE 11 • CONSERVATION DE L'ÉNERGIE. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	270
11.1	Conservation de l'énergie	271
11.2	Transfert d'énergie entre un système et son environnement	272
11.3	Expression, à l'aide de fonctions d'état, de la chaleur échangée par un système qui se transforme	281
QCM		282
EXER	CICES	283
RÉPC	NSES AUX QCM	285
CHAI	PITRE 12 • PRÉVISION DU SENS DES TRANSFORMATIONS SPONTANÉES	286
12.1	Transformations spontanées et non spontanées	287
12.2	Bilan des grandeurs extensives	289
12.3	Facteurs de l'énergie	289
12.4	Notion d'entropie	289
12.5	Enthalpie libre	295
QCM		299
EXER	CICES	300
RÉPC	NSES AUX QCM	301
CHAI	PITRE 13 • CARACTÉRISATION THERMODYNAMIQUE DE LA MATIÈRE	302
13.1	Espèces pures	303
13.2	Mélanges et solutions	308
QCM		316
EXER	CICES	318
RÉPC	NSES AUX QCM	319
CHAI	PITRE 14 • CHANGEMENTS D'ÉTAT PHYSIQUE DE LA MATIÈRE – DIAGRAMME DE PHASES	320
14.1	Changements d'état des corps purs	321
14.2	Équilibres diphasés	324
14.3	Diagramme de phases des espèces chimiques pures	331
14.4	Diagramme de phases des solutions diluées d'un soluté non volatil	337
14.5	Pression osmotique	340
QCM		342
EXER	CICES	344
RÉPC	NSES AUX QCM	346

Table des matières	XIII

PARTIE 3 • TRANSFORMATION CHIMIQUE DE LA MATIÈRE	348
CHAPITRE 15 • APPROCHE QUANTITATIVE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES : AVANCEMENT DE RÉACTION	348
<ul><li>15.1 Approche qualitative</li><li>15.2 Approche quantitative</li></ul>	349 351
15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé	358
QCM	367
EXERCICES	368
RÉPONSES AUX QCM	369
CHAPITRE 16 • APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE	
AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES	372
16.1 Application du premier principe de la thermodynamique	372
16.2 Évaluation indirecte d'énergies de transformation	387
16.3 Application du second principe de la thermodynamique	391
QCM	392
EXERCICES  PÉPONICES ALIVI OCM	394
RÉPONSES AUX QCM	395
CHAPITRE 17 • LOIS GÉNÉRALES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES	398
17.1 État d'équilibre chimique	399
17.2 Critère d'évolution spontanée d'un système chimique	400
17.3 Variation de l'enthalpie libre d'un système réagissant de façon isobare et monotherme, en fonction de l'avancement de réaction $\xi$	403
17.4 Loi des équilibres chimiques (loi d'action des masses) :	
constante (thermodynamique) d'équilibre	404
17.5 Déplacement des équilibres chimiques : principe de Le Chatelier	407
17.6 Règle des phases	415 417
QCM EXERCICES	417
RÉPONSES AUX QCM	421
CHAPITRE 18 • TRANSFORMATIONS CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE	423
18.1 Dissolution des espèces chimiques dans l'eau	424
18.2 Équilibres acide-base en solution aqueuse	431
18.3 Détermination des concentrations molaires des constituants	
d'une solution acidobasique aqueuse	441
QCM EXERCICES	459
PÉDONSES ALLY OCM	460

XIV Chimie générale

CHA	PITRE 19 • ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION ET DE COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE	464
19.1	Limite de solubilité : équilibre de précipitation	465
	Équilibres de complexation	472
QCM		480
	CICES	482
RÉPC	NSES AUX QCM	483
CHAI	PITRE 20 • RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES ET RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE	485
20.1	Oxydants et réducteurs : rappels	486
20.2	Réaction électrochimique	494
20.3	Cellules électrochimiques	500
20.5	Applications	511
QCM		523
EXER	CICES	525
RÉPC	NSES AUX QCM	527
CHAI	PITRE 21 • INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉE AUX ORGANISMES VIVANTS	528
21.1	•	
	Spécificité des organismes vivants  Rôle central de l'adénosine triphosphate dans les échanges d'énergie	529 534
	Conclusion	536
QCM	CICES	537 537
	NSES AUX QCM	539
		337
CHA	PITRE 22 • CINÉTIQUE CHIMIQUE FORMELLE	540
22.1	Notion de vitesse de réaction	541
22.2	Loi de vitesse	544
22.3	Détermination expérimentale de l'ordre de réaction	551
22.4	Influence de la température sur la vitesse d'une réaction	553
22.5	Désintégrations radioactives	554
QCM		559
	CICES	561
RÉPC	NSES AUX QCM	562
CHA	PITRE 23 • MÉCANISMES RÉACTIONNELS	564
23.1	Réactions simples et réactions complexes	565
23.2	Réactions élémentaires	565

XV

lable des matieres	XV
23.3 Théorie des collisions	567
23.4 Exemples de réactions complexes	571
23.5 Loi de vitesse d'une réaction complexe supposée s'effectuer	3/1
grâce à la succession de deux étapes	573
23.6 Activation thermique	577
23.7 Profil énergétique des réactions	578
23.8 Activation photochimique	582
23.9 Catalyse	583
OCM	591
EXERCICES	592
RÉPONSES AUX QCM	593
CONCLUSION	595
- <del>-</del>	
RÉPONSES AUX QUESTIONS	597
SOLUTIONS DES EXERCICES	608
ANNEXES	631
1 À propos des règles d'écriture	631
Extraits des recommandations de l'IUPAC	633
2 Masses atomiques relatives des éléments naturels	641
3 Configurations électroniques des éléments	643
4 Électronégativités de quelques éléments (selon Pauling)	644
<b>5</b> Données thermodynamiques à 298 K	644
6 Constantes d'acidité et pKa en solution aqueuse à 298 K	646
7 Produits de solubilité, en solution aqueuse, à 298 K	647
8 Potentiels d'électrode de référence à 298 K	648
INDEX	649
SYMBOLES ET NOMS DES ÉLÉMENTS	653
TABLEAU DE CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS	654

## Introduction à la chimie

#### **OBJET DE LA CHIMIE**

La chimie a pour objet de décrire, expliquer et prévoir les *transformations de la matière* qui peuvent s'observer lorsque des substances différentes sont en présence et qu'il se produit entre elles une *réaction chimique*.

Si on met un clou en fer dans une solution d'acide chlorhydrique, il disparaît peu à peu, pendant que se dégagent de la solution des bulles d'un gaz qui est du dihydrogène. Il se forme par ailleurs, dans la solution, du chlorure de fer, qu'on peut récupérer sous la forme de cristaux en évaporant l'eau. La nature chimique de la matière a été modifiée : des substances ont disparu (le fer, l'acide chlorhydrique) et d'autres, qui n'existaient pas au début (le dihydrogène, le chlorure de fer), sont apparues. La transformation est de nature *chimique*; il y a eu réaction.

Toutes les transformations observables dans ces conditions ne sont pas des réactions chimiques. Lorsqu'on dissout du sucre dans l'eau, il y a disparition du solide mais la nature chimique des substances en présence n'est pas modifiée. L'évaporation de l'eau permet de récupérer ce sucre; il s'agit d'une transformation *physique* (passage de l'état solide à l'état dissous).

## POURQUOI ET COMMENT LES RÉACTIONS SE PRODUISENT-ELLES ?

Tout ne réagit pas avec tout. Ainsi, le cuivre, qui est pourtant comme le fer un métal, n'est-il pas attaqué par l'acide chlorhydrique. Le vinaigre et l'huile de la vinaigrette, apparemment, ne changent pas de nature au contact l'un de l'autre, alors que le même vinaigre produit visiblement une réaction, avec dégagement d'un gaz, au contact d'un morceau de calcaire.

D'autre part, certaines réactions possibles ne se produisent que dans des conditions (de température, de concentration, de catalyse, etc.) bien déterminées. Ainsi le fer ne rouille-t-il pas dans l'air sec et rouille-t-il dans l'air humide (alors qu'*a priori* il ne s'agit pas d'une réaction avec l'eau, mais avec le dioxygène de l'air).

Un carburant et le dioxygène de l'air sont sans action apparente l'un sur l'autre, mais une combustion explosive se déclenche brutalement si une étincelle jaillit dans le mélange gazeux carburant-air (moteur à allumage commandé) ou encore si ce mélange est fortement comprimé (moteur diesel). Par ailleurs, la même réaction de combustion,

2 Chimie générale

chimiquement parlant, peut avoir lieu, sans prendre l'allure d'une explosion, dans le brûleur d'une chaudière fonctionnant au fioul, ou encore, sans flamme, dans un appareil de chauffage à catalyse.

L'alcool ordinaire, chauffé, peut se transformer en éthylène et eau, mais seulement si on y a ajouté un peu d'acide sulfurique, qu'on retrouve cependant intact à la fin de la réaction (on dit qu'il a joué le rôle de catalyseur).

Ces divers exemples montrent que la question de savoir si une réaction entre des substances données peut se produire ou non n'a pas toujours une réponse par oui ou non; souvent la réponse est « cela dépend ».

Enfin, des réactions qui pourraient *a priori* donner plusieurs substances nouvelles n'en donnent qu'une. Ainsi, il existe deux composés de l'oxygène et de l'hydrogène : l'eau (de formule  $H_2O$ ) et le peroxyde d'hydrogène (appelé aussi eau oxygénée, de formule  $H_2O_2$ ), mais la réaction directe du dioxygène  $O_2$  et du dihydrogène  $H_2$  ne donne que l'eau (le peroxyde d'hydrogène doit être préparé autrement).

Il y a donc beaucoup de phénomènes à expliquer et à comprendre à propos des transformations de la matière dans les réactions chimiques :

- Pourquoi, lorsque deux substances sont mises en contact, n'y a-t-il pas *toujours* une réaction ?
- Pourquoi une réaction donne-t-elle un résultat *plutôt qu'un autre* ?
- Pourquoi certaines réactions sont-elles *lentes* et d'autres *rapides* ?
- Pourquoi certaines réactions sont-elles spontanées, alors que d'autres doivent être amorcées (allumage des combustions, etc.) ?

En outre, la chimie, comme toute science, cherche aussi, au-delà de la description et de l'explication des faits, à prévoir :

- Telle réaction est-elle possible dans telles conditions, et qu'en résultera-t-il ?
- Quelles conditions permettraient de réaliser cette réaction avec la plus grande vitesse, et le meilleur rendement ?
- Quelles seraient les conditions capables d'*empêcher*, ou de ralentir, une réaction nuisible (prévention de la corrosion des métaux, ou de l'altération de produits alimentaires, par exemple) ?

Pour résumer les choses, la chimie a pour objet essentiel l'étude de la réactivité, c'est-à-dire l'aptitude des corps à réagir et leur comportement au cours des réactions. On peut alors se poser les questions suivantes :

- Quand une réaction chimique est-elle possible ?
- Que faut-il faire pour qu'une réaction chimique soit effective ?

### **RÔLE DE LA CHIMIE**

La chimie présente de l'intérêt à plusieurs titres.

a) Sur le *plan scientifique*, elle contribue largement à notre connaissance et à notre compréhension des mécanismes et des lois de la nature. Elle occupe une position centrale par rapport à de nombreuses autres sciences (physique, biologie, médecine,

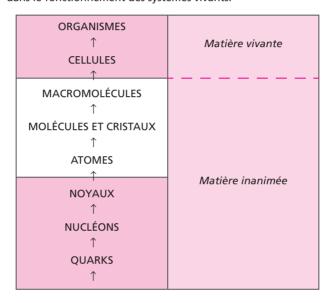
Introduction à la chimie 3

écologie, géologie, minéralogie, etc.) pour lesquelles elle constitue un carrefour. Elle possède un fort pouvoir explicatif du réel, s'étendant à un grand nombre de domaines, y compris celui du vivant; la croissance d'une plante ou le fonctionnement du cerveau, par exemple, relèvent essentiellement de phénomènes chimiques.

Le tableau I.1 précise la place de la chimie dans l'échelle des niveaux d'organisation de la matière.

TABLEAU I.1 PLACE DE LA CHIMIE DANS LES NIVEAUX D'ORGANISATION DE LA MATIÈRE.

Outre son domaine propre, elle intervient de manière essentielle dans le fonctionnement des systèmes vivants.



b) Sur les *plans pratique*, *industriel et économique*, la chimie est devenue, par ses innombrables applications, fruits de la créativité des chimistes, une accompagnatrice omniprésente de notre vie quotidienne et une composante majeure de l'activité économique dans les pays développés. Les tableaux I.2 et I.3 donnent une idée de l'importance de la chimie dans nos sociétés modernes.

#### TABLEAU 1.2 PRINCIPAUX DOMAINES D'APPLICATION DE LA CHIMIE.

À travers ses innombrables applications, la chimie nous habille, nous abrite dans nos maisons, nous protège, nous soigne, nous nettoie et nous embellit, nous nourrit, nous transporte, colore et égaie notre environnement, nous permet de communiquer...

Même si certaines de ses applications sont discutables (la pollution par les emballages de plastique, pour ne prendre que cet exemple, peut difficilement être considérée comme un bien), comment s'en passerait-on ?

Santé, médecine	Médicaments – Anesthésiques – Contraceptifs – Cosmétiques
Matériaux	Métaux et alliages – Céramiques – Matières plastiques – Matériaux com- posites – Fibres textiles synthétiques – Élastomères (caoutchoucs) – Papiers et cartons

4 Chimie générale

Agriculture	Produits phytosanitaires : insecticides, pesticides, fongicides – Engrais
Transports, énergie	Carburants, fioul, mazout, gaz
Divers	Savons et détergents (lessives, shampooings, etc.)  – Peintures et vernis – Colles et adhésifs – Colorants et pigments colorés  – Explosifs – Parfums – Encre – Écrans à cristaux liquides – « Airbag »  – Photographie – Piles et batteries – Ciments – Adsorbants, etc.

TABLEAU 1.3 L'INDUSTRIE CHIMIQUE FRANÇAISE EN QUELQUES CHIFFRES (2011).

Principaux produits chimiques industriels	Oléfines, aromatiques, polyéthylène, chlorochimie, fertilisants, résines acryliques, thiochimie, peintures, encres, colles, détergents, parfums et cosmétiques
Chiffre d'affaires	87 milliards (7 <sup>e</sup> rang mondial des producteurs)
Solde positif du commerce extérieur	53,7 milliards
Emplois	204 000 salariés

#### **IMAGE DE LA CHIMIE**

Le public a parfois une image assez négative de la chimie qu'il associe à toxicité, pollution et nuisances diverses. L'expression « produit chimique » a généralement une connotation péjorative. La vue fréquente sur des camions-citernes de l'indication « matière dangereuse » et aussi malheureusement un certain nombre d'accidents survenant au voisinage de sites industriels ne peuvent, il est vrai, que renforcer cette opinion.

Ce jugement sommaire s'alimente à une mauvaise information, inexacte ou incomplète (parfois partisane) à propos de la chimie.

La chimie n'a pas le monopole des substances toxiques. La nature en recèle d'innombrables (l'essence de fraise en contient une bonne centaine, sans parler des champignons vénéneux ou des venins, ou encore de l'amiante qui peut être cancérigène). Il est naïf d'opposer la nature et ce qui en vient, qui serait par principe bon, et la chimie qui ne fournirait que des substances nuisibles et toxiques. En fait la toxicité est d'abord une question de dose. L'ingestion de 500 g de sel ordinaire est mortelle! De même, si à faible dose (dans l'eau potable, dans les dentifrices), le fluor est un agent anti-carie reconnu, à forte dose il entraîne la fluorose (observée sur des animaux) avec la perte des dents...

Plus généralement, un grand nombre de médicaments sont bénéfiques à faible dose et peuvent devenir dangereux à forte dose. La chimie qui a permis de les synthétiser estelle bonne ou mauvaise ? Tout dépend de l'usage qui en est fait, qui ne dépend en réalité que du comportement des hommes.